الموضوع: كيمياء المحاضرة (6)
د. مواهب

التاريخ / / ٢٠

حرارة انثالبية التفاعل.

① قانون هس: إن الأثر الحراري لتفاعل كيميائي لا يتعلق بعدد المراحل التي يجري بها سواء أكان ذلك في مرحلة واحدة أو عدة مراحل بشرط أن يكون إما تحت ضغط ثابت أو حجم ثابت؛

مثال: احسب ΔH التفاعل التالي:

$$N_2O_{4(g)} + Cl_{2(g)} \longrightarrow 2NOCl_{(g)} + O_{2(g)}$$

اعتماداً على التفاعلات التالية:

$\Delta H_1 = 75\,kJ$ | $2NOCl_{(g)} \longrightarrow 2NO_{(g)} + Cl_{2(g)}$ (x -1)

$\Delta H_2 = -113\,kJ$ | $2NO_{(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2NO_{2(g)}$ (x -1)

$\Delta H_3 = -58\,kJ$ | $2NO_{2(g)} \longrightarrow N_2O_{4(g)}$ (x -1)

الحل:

$$\Delta H_r = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

$$= -75 + 113 + 58$$

$$= 95\,kJ$$

② طاقة (انثالبية الرابطة): هي الطاقة اللازمة لفصم الرابطة المشتركة للجزيء الغازي وتحويله إلى ذرات غازية (مقدار موجب)

+ طاقة تشكل الرابطة وهي تساوي طاقة الرابطة وتماسكها بالإشارة.

ولحساب ΔH التفاعل اعتماداً على مفهوم طريقة تشكل الرابطة
بالجمع الجبري لطاقات الروابط $A \longrightarrow B$
المواد المتفاعلة مع طاقات $+$ $-$
تشكل المواد الناتجة. $+$ $\ominus$ $+$

أو بطريقة (طاقات روابط المواد المتفاعلة) - (طاقة روابط المواد الناتجة)

③ حرارة التشكل: ΔH_f° : هي الحرارة المرافقة لتشكل مول من المادة انطلاقاً من عناصره الأساسية في حالتها المعيارية ونعطي أن حرارات تكون العناصر الأساسية في حالتها المعيارية تساوي الصفر ويمكن حساب حرارة التفاعل اعتماداً على حرارة تشكل المواد المتفاعلة والناتجة كما يلي

* حرارات تشكل المواد الناتجة X أمثالها - حرارات تشكل المواد المتفاعلة X أمثالها

$$\Delta H_r^\circ = (2\Delta H^\circ_{f_{2}} - \Delta H^\circ_{f_1})$$

④ حرارة الاحتراق ΔH_c : هي الحرارة المرافقة الناتجة عن احتراق مول واحد من المادة احتراقاً تاماً بحيث تكون النواتج هي الأكاسيد العليا للعناصر (بوجود وفرة من الأوكسجين) ونحسب ΔH للتفاعل اعتماداً على حرارة الاحتراق: حرارات احتراق جميع المواد المتفاعلة X أمثالها - حرارات احتراق جميع المواد الناتجة X أمثالها

$$\Delta H_r^\circ = [\Delta H_{(N_2O_4)} + \Delta H_{(Cl_2)}] - [2\Delta H_{(NOCl)} + \Delta H_{(O_2)}]$$

علاقة حرارة التفاعل بدرجة الحرارة T :

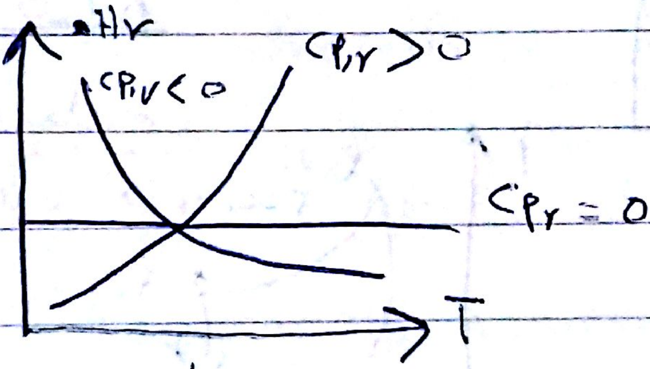
مثال : ليكن التفاعل الآتي

$$aA + bB \rightarrow cC + dD$$

$$\Delta H_r = (c\Delta H_C + d\Delta H_D) - (a\Delta H_A + b\Delta H_B)$$

$$\frac{d(\Delta H_r)}{dT} = \left(c\frac{dH_C}{dT} + d\frac{dH_D}{dT}\right) - \left(a\frac{dH_A}{dT} + b\frac{dH_B}{dT}\right)$$

$$\frac{d(\Delta H_r)}{dT} = \Delta C_{p,r}$$



$$\int_{T_1}^{T_2} d\Delta H_r = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_{p,r} \cdot dT$$

$$\Delta H_{r,T_2} - \Delta H_{r,T_1} = \Delta C_{p,r} \cdot (T_2 - T_1)$$

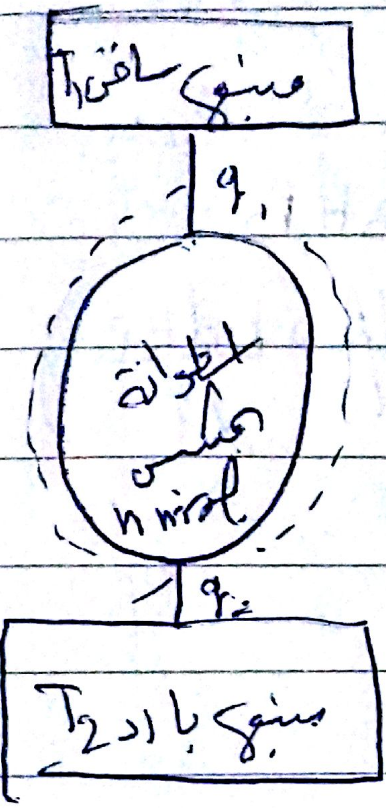
$$\Delta H_{r,T_2} = \Delta H_{r,T_1} + \Delta C_{p,r}(T_2 - T_1)$$ $a = C_{p,r}$

* المبدأ الثاني في الترموديناميك :

1) لا يمكن القيام بمجموعة عمليات ترموديناميكية نتيجتها الوحيدة انتقال الحرارة من الجسم الأبرد إلى الجسم الأسخن.

2) لا يمكن صنع آلة تقوم بتحويل كامل الحرارة التي أخذتها من المنبع الساخن إلى عمل دون إعطاء جزء من هذه الحرارة إلى المنبع البارد.

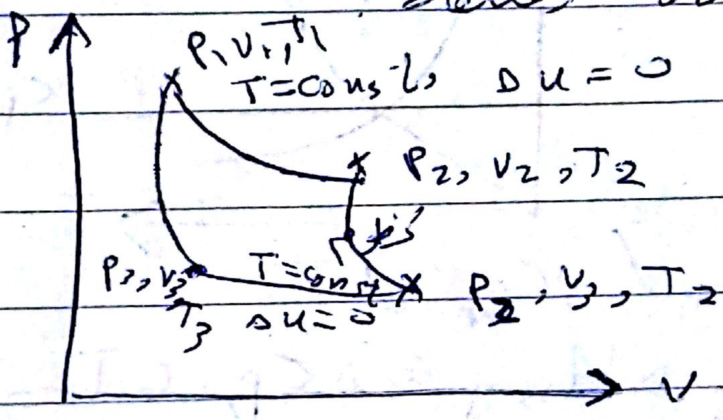
دورة كارنو للمبدأ (2)



1) تمدد عكوس ومتساوي الدرجة.
2) تمدد عكوس وكاظم.
3) انضغاط عكوس ومتساوي الدرجة.
4) انضغاط العكوس والكاظم.

$\Delta U = 0$

لأنها دورة كاملة ومغلقة



1) $\Delta U_1 = 0$ لأن $T_1 = const$

$$-q_1 = w_1 = -nRT_1 \ln \frac{V_1}{V_2}$$

2) $q = 0 \Rightarrow w_2 = \Delta U$

$$w_2 = \Delta U = n C_v (T_2 - T_1)$$

3) $\Delta U_3 = 0 \Rightarrow T_2 = const$

$$-q_2 = w_3 = -nRT_2 \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right)$$

4) $q = 0 \rightarrow \Delta U = w_4 = n C_v (T_1 - T_2)$

$$q_1 - q_2 = nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) + nRT_2 \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right)$$

* اعتماداً على التحولين النظوميين في الدورة (2، 4) واعتماداً أيضاً على علاقات التحول النظومي يمكن أن نستنتج بأنّ

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

$$q_1 - q_2 = nRT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) - nRT_2 \ln\left(\frac{V_3}{V_4}\right)$$

$$\Rightarrow q_1 - q_2 = nR(T_1 - T_2) . \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$\mu = \frac{|w|}{q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{q_1 - q_2}{q_1} \quad *$$

نلاحظ من * أنّ مردود الآلة الحرارية لا يتعلق بطبيعة الآلية الحرارية أو المادة المستعملة فيها وإنما تتعلق فقط بدرجة حرارة المنبع الساخن (T_1) ودرجة حرارة المنبع البارد (T_2)

مسألة: احسب مردود آلية حرارية، إذا علمت أن درجة حرارة المنبع الساخن $80°C$ ومنبع درجة حرارة البارد $10°C$ ثم احسب العمل الذي تنتجه هذه الآلة إذا كانت كمية الحرارة التي أعطاها للمنبع الساخن $q_1 = 1500 J$.

الحل:

$$\mu = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{(80+273)-(10+273)}{(80+273)} = 619,4$$

$$W = \mu \times q_1$$

$$= 619,4 \times 1500$$

$$= 929100 J$$